

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-302619

(43)公開日 平成7年(1995)11月14日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/42	P			
2/02	A			
2/34	A			
10/36	Z			
10/44	P			

審査請求 有 請求項の数10 書面 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-92931

(22)出願日 平成7年(1995)3月15日

(31)優先権主張番号 P 4 4 0 9 2 6 8 . 7

(32)優先日 1994年3月18日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 593063437

ダイムラー・ベンツ・アクチエンゲゼルシヤフト

Daimler-Benz Aktiengesellschaft

ドイツ連邦共和国シユトウツトガルト80・エツプレシユトラーセ225

(72)発明者 マルタ・マリー・シユライベル

ドイツ連邦共和国ウルム・トカイエルヴェーク102

(72)発明者 ロバート・エー・ハギンズ

ドイツ連邦共和国ウルム・トカイエルヴェーク102

(74)代理人 弁理士 中平 治

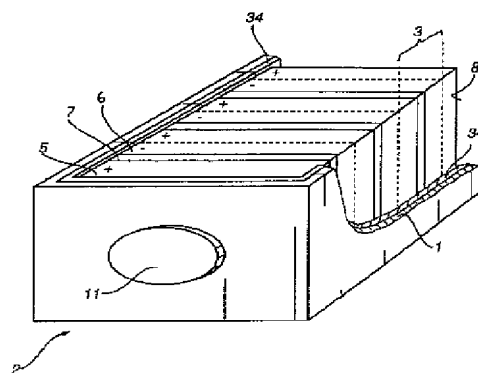
(54)【発明の名称】 電気化学的蓄電池

(57)【要約】

【目的】 全重量ができるだけ少なく過充電による破壊を確実に防止される電気化学的蓄電池を提供する。

【構成】 電気化学的蓄電池2は、互いに直列接続される複数の個別単電池3を持ち、各個別単電池3は空間的に分離される2つの電極5、6を持ち、これらの電極5、6の間に少なくとも1つの電解質7と電極5、6の間隔を確保する中間部材とが設けられている。蓄電池2のハウジング1の内部において各個別単電池3に、固体材料から形成されかつ非直線性電流-電圧特性を持つ保護素子34が付属して、個別単電池3の正電極5及び負電極6に直接接触し、これらの電極5、6を電圧に関係して互いに電気接続する。保護素子34の電気抵抗値は、臨界電圧以上では、それぞれの電圧において保護素子なしで電極5、6の間に存在する抵抗値より小さく、臨界電圧以下ではこの抵抗値より大きい。個別単電池を過充電から保護するため、臨界電圧は個別単電池の分解電圧より小さい。

Fig. 6



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 互いに直列接続される複数の個別単電池の各々が、空間的に分離した2つの電極を持ち、これらの電極の間に少なくとも1つの電解質とこれらの電極の間隔を確保する中間部材とが設けられている、電気化学的蓄電池において、電気化学的蓄電池(2)のハウジング(1)の内部にある各個別単電池(3)に、固体材料から形成されかつ非直線性電流-電圧特性を持つ保護素子(4, 14, 24, 34)が付属し、この保護素子が個別単電池(3)内の正電極(5)及び負電極(6)に直接接触し、かつこれらの電極(5, 6)を電圧に関係して互いに電気接続し、保護素子(4, 14, 24, 34)の電気抵抗値が、臨界電圧以上では、保護素子4, 14, 24, 34)なしにそれぞれの電圧において両電極(5, 6)の間に存在する抵抗値より小さく、この臨界電圧以下ではこの抵抗値より大きく、臨界電圧が個別単電池(3)の分解電圧より小さいことを特徴とする、電気化学的蓄電池。

【請求項2】 保護素子(4, 14, 24, 34)の電気抵抗値が、臨界電圧よりずっと低い所では、これらの電圧において保護素子(4, 14, 24, 34)なしで電極(5, 6)の間に存在する抵抗値より大きく、臨界電圧では保護素子(4, 14, 24, 34)の電気抵抗値が、保護素子(4, 14, 24, 34)なしで電極(5, 6)の間に存在する抵抗値の10分の1より小さいことを特徴とする、請求項1に記載の電気化学的蓄電池。

【請求項3】 保護素子(4, 14, 24, 34)がバリスタ材料又は半導体材料から形成されていることを特徴とする、請求項1に記載の電気化学的蓄電池。

【請求項4】 保護素子(4, 14, 24)が電極(5, 6)の間隔を確保する中間部材に一体化されていることを特徴とする、請求項1に記載の電気化学的蓄電池。

【請求項5】 保護素子(4, 14, 24)が電解質(7)用の開口を持ちかつ形状の安定な骨格として構成されていることを特徴とする、請求項1に記載の電気化学的蓄電池。

【請求項6】 保護素子(4)が多孔質で、保護素子(4)の細孔に電解質(7)が設けられていることを特徴とする、請求項1に記載の電気化学的蓄電池。

【請求項7】 保護素子(34)が枠を構成し、この枠が個別単電池(3)の電極(5, 6)の外側を包囲し、かつ個別単電池(3)の電極(5, 6)及び電解質(7)の小さい面(8)がこの枠に接触するように当っていることを特徴とする、請求項1に記載の電気化学的蓄電池。

【請求項8】 保護素子(34)が槽を構成し、この槽に蓄電池(2)の電極(5, 6)及び電解質(7)が収容され、この槽の壁に個別単電池(3)の電極(5,

6)の小さい面(8)が接触するように当っていることを特徴とする、請求項1に記載の電気化学的蓄電池。

【請求項9】 電解質(7)が箔状に撓むように構成された固体電解質であることを特徴とする、請求項1に記載の電気化学的蓄電池。

【請求項10】 保護素子(34)がテープとして構成されて、個別単電池(3)の電極(5, 6)の外側を包囲し、電極(5, 6)及び電解質(7)の小さい面(8)がこのテープに接触するように当っていることを特徴とする、請求項1に記載の電気化学的蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、互いに直列接続される複数の個別単電池の各々が、空間的に分離した2つの電極を持ち、これらの電極の間に少なくとも1つの電解質とこれらの電極の間隔を確保する中間部材とが設けられている、電気化学的蓄電池に関する。

## 【0002】

【従来技術】ドイツ連邦共和国特許第4 229 437号明細書は、互いに直列接続される複数の個別単電池とこれらの個別単電池を包囲する蓄電池ハウジングとから形成され、このハウジングから引出される異なる極性の極を持つ電気化学的蓄電池を開示している。個別単電池の直列接続により、個別単電池の電圧と個別単電池の数との積によるこの蓄電池の最高電圧が得られるので、この蓄電池は数100ボルトの量高電圧を持つことができ、従ってこれらの電気化学的蓄電池は特に自動車用牽引蓄電池のために重要である。

【0003】個別単電池の構成部分(電極、電解質、活物質の重量、配電部材等)を全く同じに製造することはできないので、個別単電池は充電中に異なる時点でその最高充電状態に達する。既に完全に充電されているこれらの個別単電池が、個別単電池の個々の成分の分解電圧を超過する充電電圧を引続き受けると、個別単電池が損傷し、破壊にまで至ることがある。双極積層構造従って正電極、双極性板、負電極、電解質、正電極等による原理的構造を持つ電気化学的蓄電池では、この危険は著しい。なぜならばこれらの電気化学的蓄電池では、層状に重なる薄い機能板又は機能箔を横切つて通電が行われ、保護素子を介在させることができる電流取出し耳を電極が持っていないからである。更に個別単電池の個別素子の厚さが1 mmより小さいので、適当な接触は少なくとも非常に費用がかかる。しかも多くの場合電解質又は電極は薄い箔として構成されている。

【0004】ドイツ連邦共和国特許第2 81 95 84号明細書から、直列接続される複数の電気化学的蓄電池又は並列接続される電気化学的蓄電池の複数の群用の保護回路が公知であり、直列接続される各電気化学的蓄電池及び並列接続される電気化学的蓄電池の群に、外部から設けられて電氣的に並列接続される保護素子が付属して

いる。この場合保護素子は、蓄電池の極にかかりかつほぼ最高充電電圧に相当する過電圧が万一生じても、保護素子を介してこの過電圧を放流させ、従つて蓄電池が破壊されないようにするのに役立つ。

【0005】蓄電池自体はその内部に複数の互いに並列接続される個別単電池を持ち、これらの個別単電池は、少なくとも互いに間隔をおいた電極とこれらの電極の間に設けられる電解質とから成っている。これらの個別単電池も全く同じに製造することができないので、充電中異なる時点に最高充電状態に達する。個別単電池の破壊が起らないようにするため、特にゲル電解質及び固体電解質を持つ電気化学的蓄電池では、最高充電電圧が最も弱い素子に合はされる。従つてこれらの個別単電池のすべての構成部分は、所望の充電電圧を安全に印加できるように、大きさを定められねばならない。しかしそれにより重量が増大し、実際の重量を計算から必要とされる重量より大きくしてしまう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、最初にあげた種類の電気化学的蓄電池を発展させて、特に積層構造の電気化学的蓄電池において、少なくとも過充電による破壊を簡単にかつ確実に防止でき、蓄電池の全重量をできるだけ小さくすることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するため本発明によれば、電気化学的蓄電池のハウジングの内部にある各個別単電池に、固体材料から形成されかつ非直線性電流-電圧特性を持つ保護素子が付属し、この保護素子が個別単電池内の正電極及び負電極に直接接触し、かつこれらの電極を電圧に関係して互いに電気接続し、保護素子の電気抵抗値が、臨界電圧以上では、保護素子なしにそれぞれの電圧において両電極の間に存在する抵抗値より小さく、この臨界電圧以下ではこの抵抗値より大きく、臨界電圧が個別単電池の分解電圧より小さい。

【0008】

【発明の効果】電圧に関係して導電する保護素子を各個別単電池の両電極に直接設けることにより、電気化学的蓄電池は既に組立ての際簡単に保護素子を設けられ、いずれにせよ電気化学的蓄電池の僅かな重量増大だけで、外部の過充電保護はもはや必要でなくなる。

【0009】本発明の好ましい構成は従属請求項から明らかである。更に図示されている実施例により本発明を以下に説明する。

【0010】

【実施例】図1には双極積層構造の電気化学的蓄電池2が断面で示されている。蓄電池2のハウジング1内には、直列接続される複数の個別単電池3が順次に重ねて絶縁槽9の中に設けられている。各個別単電池3は、薄い正電極5と薄い負電極6とその間に設けられる電解質7を持つている。この場合電解質7は固体電解質であ

る。なぜならば、それにより電解質7は箔として製造するか、又は箔上へ電解質7を塗布することができ、それにより僅かな場所及び重量しか持たないからである。しかし原理的には電解質7はゲル電解質、液体電解質又は乾燥電解質であつてもよい。隣接する個別単電池3の直列接続は電極5、6により有利に行われ、これらの電極5、6はその間に全面にわたつて設けられる双極性板10を持つことができ、この板10は第1の個別単電池3の例えば正電極5と第2の個別単電池3の負電極6とを接続する。電流取出しのため、両端に設けられる個別単電池3の外側電極5、6に電流取出し片11が設けられて、蓄電池2の両電極に接続されるか、材料電極自体を形成することができる。このような蓄電池2は、特に自動車用牽引蓄電池として使用される場合、100Vないし500V少なくとも約300Vの電圧を持つている。

【0011】個別単電池3を過充電及びそれにより起る破壊から保護するため、電気化学的蓄電池2のハウジング1の内部で電極5、6の間の電解質7の空間に、非直線性電流-電圧特性を持つ材料から成る保護素子4、14、24が設けられて、個別単電池3の電極5、6に当り、電圧に関係してこれらの電極5、6を互いに電気接続する。この場合保護素子4、14、24は電圧に関係する抵抗を持つているので、個別単電池3の分解電圧がその電極5、6にかかると、保護素子4、14、24がほぼ短絡路を形成し、電流は保護素子4、14、24を通つて流れることができる。個別単電池3の両電極5、6の間の電圧が特定の値だけ分解電圧より小さいと、保護素子4、14、24は、保護素子4、14、24なしにこの電圧で個別単電池3が持つ抵抗値より数倍大きい抵抗値を持つ。それにより保護素子4、14、24を通る通電は分解電圧以下では大幅に阻止され、それにより蓄電池2を充電することができる。

【0012】この場合固体材料から形成される保護素子4、14、24のために、このような材料又は材料のこのような層厚を選ぶのがよいことが実際にわかつたので、保護素子4、14、24の電気抵抗値は、臨界電圧よりずっと下では、これらの電圧において電極5、6の間に保護素子なしで存在する抵抗値の3倍より大きく、臨界電圧における保護素子4、14、24の電気抵抗値は、電極5、6の間に保護素子なしで存在する抵抗値の10分の1より小さい。この場合有利な材料はバリスタ材料又は半導体材料特に若干の無定形半導体材料である。

【0013】次に蓄電池2内における保護素子4、14、24、34の具体的な構成及び配置を図2～6について説明する。

【0014】図2には、複数の個別単電池3を持つ双極性積層構造の電気化学的蓄電池2の断面が示されており、保護素子4は固体として構成される電解質7に一体化されている。このため図3に示すように、保護素子4

の材料が小さい粒子に粉碎され、これらの粒子の平均直径は有利なように $\mu\text{m}$ の範囲にある。保護素子4の材料は、電解質7の製造の際粒子の形で添加され、電解質7の容積内に統計的に分配される。同時に保護素子4の材料の粒子はその粒界で互いに接触し、それにより全電解質7の厚さにわたつてみると、電解質7の一方の大きい面から他方の大きい面への電圧に関係する導電路が形成される。個別単電池3内の電解質7の大きい面には電極5、6が当つているので、保護素子4の材料の粒子から形成されるこの導電路が、個別単電池3の両電極5、6を電圧に関係して互いに接続し、粒子から形成される保護素子4が同時に支持骨格を形成している。

【0015】電気化学的蓄電池2がガス状、ゲル状又は液状電解質7を持つていると、電解質7中で不溶性でなければならない保護素子4の材料のこれらの粒子は、例えばその粒界で特に焼結により結合され、それにより多孔質の隔離板を構成することができる。この隔離板により電解質7は、隔離板の多孔度に依じてほぼ妨げられることなく、個別単電池3の一方の電極5を他方の電極6に接続することができる。

【0016】更にこのような隔離板は、個別単電池3の両電極5、6を確実に互いに離すと共に、保護素子4、14、24を形成し、分解電圧が個別単電池3の電極5、6にかかる際、この隔離板がこれらの両電極5、6をほぼ短絡する。

【0017】保護素子14を構成する別の可能性が図4に示され、保護素子14は棒状支持骨格として構成されている。電圧に関係する電気抵抗値を持つ材料から製造されかつ棒として構成される保護素子14の外側寸法は、対応する電極5、6の外側寸法にほぼ等しい。

【0018】蓄電池2が組立てられると、この棒状保護素子14が各個別単電池3の電極5、6の間へ挿入され、それにより蓄電池2の縁に当り、臨界電圧においてこれらの電極5、6を互いに導電接続する。この臨界電圧以下では、棒状保護素子14の抵抗値は電極5、6を互いに絶縁するほど高いので、棒状保護素子14内に設けられる電解質7を介して電荷輸送が行われる。

【0019】保護素子14の棒状構成により、このような蓄電池2内の電解質7は特に液状でもよく、保護素子14が両電極5、6と共に電解質7を完全に漏れなく包囲できるので、それぞれの個別単電池3を収容して絶縁する個々のポケットのような公知の費用のかかる別の構造手段を用いる必要がない。

【0020】平らな個別単電池3のために簡単に構成可能な保護素子24が図5に示されている。この実施例では、保護素子24は格子又は網として構成され、蓄電池

2の各個別単電池3の2つの電極5、6の間へ挿入されて、個別単電池3の電極5、6に直接接触している。この場合固体電解質又はゲル電解質であるのがよい電解質7は、格子状保護素子24の自由空間又は網状保護素子24の網目に設けられている。

【0021】図6には槽として構成される保護素子34が示され、個別単電池3と電極5、6、電解質7、場合によつては隔離板等のような機能素子は、槽状保護素子34に収容されている。

【0022】保護素子34がその機能を果たすために、個別単電池3の電極5、6の小さい面が槽状保護素子34の壁に接触するように当つている。

【0023】従つて原理的に保護素子34は、蓄電池2のすべての個別単電池3を包囲する枠として、又は片側に挿入される板として、又は電極5、6の小さい面の片側に接触するように当る連絡片としても構成することができる。

【0024】槽としての構成の利点として、通常使用されるゲル電解質又は固体電解質が用いられない場合、槽として構成される保護素子34の壁が電極5、6の小さい面に漏れないように当てられて、この場合個別単電池3の電極5、6の間に設けられる液状電解質7が個別単電池3が流出するのを防止し、それにより個別単電池3相互の短絡を防止することができる。

【0025】保護素子34の材料は臨界電圧以下ではほぼ絶縁性なので、個別単電池3もこの電圧以下では引続き直列接続され、保護素子34により短絡されることはない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】双極性積層構造の電気化学的蓄電池の断面図である。

【図2】電解質に一体化される保護素子を持つ複数の個別単電池の一部の断面図である。

【図3】図2の部分I I Iの拡大図である。

【図4】棒として構成されて2つの電極の間に設けられる保護素子の一部の正面図である。

【図5】格子として構成される保護素子の一部の正面図である。

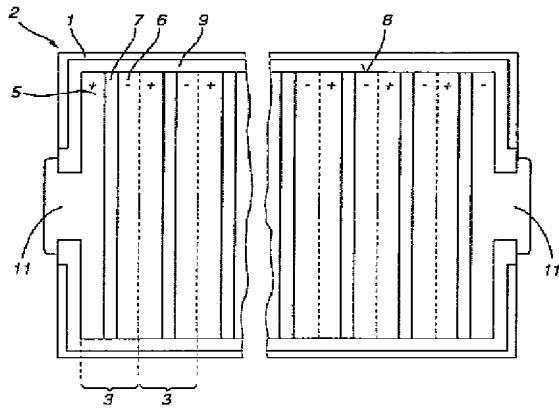
【図6】槽として構成されて内側に個別単電池を設けられる保護素子の斜視図である。

#### 【符号の説明】

1	ハウジング
2	電気化学的蓄電池
3	個別単電池
4, 14, 24, 34	保護素子
5, 6	電極

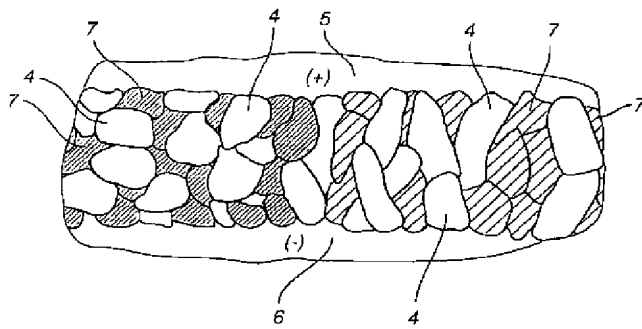
【図1】

Fig. 1



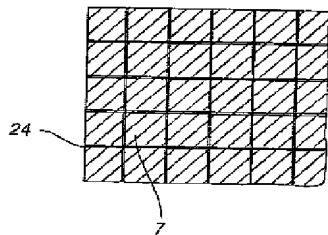
【図3】

Fig. 3



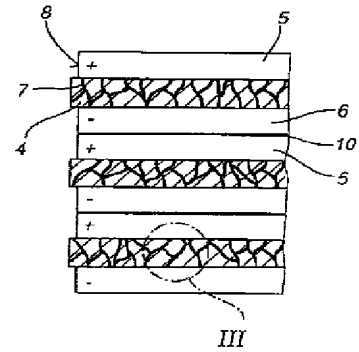
【図5】

Fig. 5



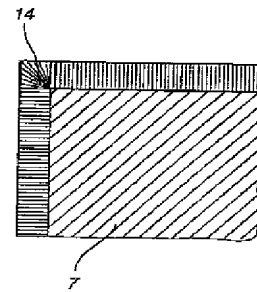
【図2】

Fig. 2



【図4】

Fig. 4



【図6】

Fig. 6

